

15a



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/38, 18/70, 18/80		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/56843
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03228 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Mai 1998 (29.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 24 199.9 9. Juni 1997 (09.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TREIBER, Reinhard [DE/DE]; Rohrbacher Strasse 116, D-69181 Leimen (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15, D-67346 Speyer (DE). DANNENFELSER, Dirk [DE/DE]; Ausserhalb 11, D-67591 Mörsstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: EMULSIFIERS (54) Bezeichnung: EMULGATOREN (57) Abstract The invention relates to emulsifiers (E) consisting of a) aliphatic, cyclo-aliphatic or aromatic polyisocyanates and b) acid phosphoric acid esters. (57) Zusammenfassung Emulgatoren (E) aus a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und b) sauren Estern der Phosphorsäure.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Emulgatoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Emulgatoren (E) aus

a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und

10

b) sauren Estern der Phosphorsäure.

Weiterhin betrifft die Erfindungen Mischungen aus dem Emulgator (E) und weiteren Polyisocyanaten, Mischungen aus wässrigen Polymerdispersionen und dem Emulgator (E) sowie Gegenstände, die mit den letztgenannten Mischungen beschichtet, verklebt oder imprägniert sind.

Gebrauchseigenschaften wässriger Dispersionen werden verbessert durch Zusatz von Polyisocyanaten.

Um eine einwandfreie Funktion der Isocyanate zu gewährleisten, ist es nötig, daß das Isocyanat homogen in die zu verbessernde Dispersion eingemischt wird.

25

Bei den Isocyanaten, die z.B. nach der Lehre der EP-A-206 059 oder der EP 486 881 hergestellt sind, ist ein sehr sorgfältiges Einrühren erforderlich, d.h. es bedarf, wenn die Vermischung innerhalb kurzer Zeit abgeschlossen sein soll, eines Rührorgans, das in der Lage ist, hohe Scherkräfte zu übertragen oder bei Verwendung eines einfacheren Rührorgans entsprechend längerer Mischzeiten.

Ein leichteres Einrühren gewährleisten Lösungen von hydrophil modifizierten Isocyanaten in Lactonen oder cyclischen Kohlen-säureestern, wie in der EP-A 697 424 beschrieben. Diese Systeme haben jedoch den Nachteil, daß in die Dispersionen ein Lösungsmittel eingeschleppt wird.

Aufgabe der Erfindung war daher, ein wasseremulgierbares Polyisocyanat zur Verfügung zu stellen, das mit geringerem oder gar ohne Rühraufwand in der zu verbessernden Dispersion emulgierbar ist.

Demgemäß wurde der oben definierte Emulgator (E), Mischungen aus dem Emulgator (E) und weiteren Polyisocyanaten, Mischungen aus wässrigen Polymerdispersionen und dem Emulgator (E) sowie Gegen-

stände, die mit der letztgenannten Mischung beschichtet, verklebt oder imprägniert sind, gefunden.

Polyisocyanate (a), die sich für die Herstellung der Emulgatoren 5 (E) eignen, sind übliche Polyisocyanate mit einer arithmetischen mittleren NCO-Funktionalität von 2,0 bis 4,5. Diese Komponenten können alleine oder im Gemisch vorliegen.

Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate 10 wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethylen-diisocyanat, Decamethylen-diisocyanat, Dodecamethylen-diisocyanat, Tetradecamethylen-diisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanato- 15 cyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylen-diisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat, p-Xylylen-diisocyanat, 2,4'- oder 20 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der 25 genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat.

Als übliche höherfunktionelle Polyisocyanate eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol oder 30 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

35 Von besonderem Interesse sind übliche aliphatische höher funktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

(a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders 40 bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-Isocyanatoalkyl- bzw. Tris-Isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Tri- 45 mere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen

NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

- 5 (b) Urettdiondiisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Urettdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
- 10 (c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen
- 15 im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf.
- (d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung
- 20 von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren
- 25 Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3.
- 30 (e) Oxadiazintriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
- 35 (f) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat und insbesondere deren Isocyanurate und

40 Biurete.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Emulgatoren (E) werden die o.a. Polyisocyanate umgesetzt mit sauren Estern der Phosphorsäure (b), d.h. Mono- oder Diester der ortho-Phosphorsäure.

Geeignete Phosphorsäureester (b) sind solche der Formel (I)



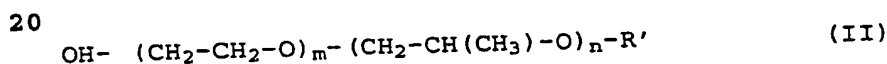
5 mit $x = 1$ oder 2 und

R = Alkyl, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkyl, Cycloalkyl, bevorzugt C_4 - bis C_8 -Cycloalkyl, Aryl, bevorzugt C_6 - bis C_{10} Aryl, Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{15} -Aralkyl,

10 wobei im Falle von $x = 1$ die Gruppen R gleich oder verschieden sein können.

Die Gruppen R können auch durch Heteroatome wie O, N, S unterbrochen sein. Die Gruppen R sollen jedoch keine mit Isocyanat
15 reaktiven Gruppen wie z.B. NH, OH, SH, COOH tragen.

Besonders bevorzugt leiten sich die Reste R von Fettsäurealkoholen oder alkoxylierten Fettsäurealkoholen ab und stehen beispielsweise für solche der allgemeinen Formel (II)



mit

R' = C_1 - bis C_{20} -, bevorzugt C_{10} - bis C_{20} -Alkyl

25 m = 1 bis 50

n = 1 bis 50

Die Wiederholungseinheiten im Rest der Formel (II) - $(CH_2-CH_2-O)_m$ und $(CH_2CH(CH_3)-O)_n$ können sowohl statistisch verteilt als auch in
30 Form von Blöcken vorliegen.

Wir vermuten, daß bei der Herstellung der Emulgatoren (E) durch Umsetzung der Polyisocyanate (a) mit den sauren Estern der Phosphorsäure (b) die Hydroxylgruppen der Komponente (b) mit den
35 NCO-Gruppen der Komponente (a) in einer Additionsreaktion unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert.

Setzt man die Komponenten (a) und (b) in solchen Mengenverhältnissen (V) ein, daß das Verhältnis (V) NCO-Gruppen zu Phosphorsäureestergruppen 1 : 1 oder kleiner ist, so erhält man einen
40 Emulgator (E), der frei von NCO-Gruppen ist. Ein solcher Emulgator (E) kann selbstverständlich nicht mehr selbst zur Molekulargewichtserhöhung und damit Verbesserung der Gebrauchseigenschaften der wässrigen Polymerdispersionen beitragen.
45 Deshalb ist es erforderlich, ihn in Form einer Mischung einzusetzen, enthaltend

- einen Emulgator (E) und
- aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate (B), welche gleich oder verschieden sind von denen, aus denen der Emulgator (E) aufgebaut ist.

Als Polyisocyanate (B) kommen alle diejenigen in Betracht, die auch zur Herstellung des Emulgators (E) eingesetzt werden können.

- 10 Erhöht man das Verhältnis (V) auf Werte über 1:1, werden zunächst teilweise auch solche Emulgatoren (E) gebildet, die selbst NCO-Gruppen tragen und mit wachsendem Verhältnis (V) in zunehmendem Maße auch Gemische aus diesen Emulgatoren (E) und nicht ab-reagierten Polyisocyanaten (a) gebildet.
- 15 Zur Abmischung wässriger Polymerdispersionen werden besonders wirksam solche Emulgatoren (E) oder Mischungen, enthaltend Emulgatoren (E) und ein oder beide Polyisocyanate (a) oder (B), eingesetzt, die vorzugsweise einen Gehalt an Gruppen, abgeleitet
- 20 von Phosphorsäureestern (b), von 0,02 bis 3 bevorzugt 0,1 bis 1 mol pro kg Emulgatoren (E), oder, falls die Emulgatoren (E) als Mischungen mit Polyisocyanaten (a) oder (B) vorliegen, pro kg dieser Mischungen, enthalten.
- 25 Emulgatoren (E), oder Mischungen aus Emulgator (E) und Polyisocyanaten (a) oder (B), die diesen vorstehend genannten Gehalt an Gruppen, abgeleitet von Phosphorsäureestern (b) aufweisen, werden nachfolgend kurz "Wasseremulgierbare Polyisocyanate" genannt.
- 30 Die wasseremulgierbaren Isocyanate weisen mit Vorteil einen Gehalt an NCO-Gruppen von 1 bis 6, bevorzugt von 2 bis 5 mol pro kg auf.

- Werden andere hydrophile Gruppen wie z.B. nichtionisch-hydrophile
- 35 Gruppen wie Polyethylenoxide oder ionische Gruppen wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen mitverwendet, so sollen nicht mehr als 15 Gew.-% Ethylenoxid-Einheiten bzw. nicht mehr als 2 mol/kg Ausgangsisocyanat chemisch an das Isocyanat gebundene Carboxyl-, Sulfonat- oder Ammoniumgruppen mitverwendet werden.
- 40 Die Mitverwendung anderer hydrophiler Gruppen ist jedoch i.a. nicht erforderlich.

- Die Umsetzung der Phosphorsäurester (b) mit den Polyisocyanaten (a) erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C
- 45 und ggf. unter Verwendung von Katalysatoren, wie sie bei der Bildung von Urethanen verwendet werden, z.B. Dibutylzinndilaurat

oder Diazabicyclooctan. Im Allgemeinen wird die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt.

Es ist vorteilhaft, die Phosphorsäureester vor oder nach der Umsetzung mit dem Isocyanat durch Neutralisation mit Basen wenigstens teilweise in Salzgruppen zu überführen. Als Basen sind hierbei bevorzugt tertiäre Amine, die keine weiteren gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen wie OH, NH, SH oder COOH-Gruppen tragen, zu verwenden. Geeignet sind z.B. Trialkylamine wie

10 Triethylamin.

Die Amine können in solchen Mengen zugesetzt werden, daß 0,1 bis 100 Mol%, bevorzugt 10 bis 100 Mol%, der sauren Gruppen des Phosphorsäureesters neutralisiert sind.

15 Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen in Substanz. Weiterhin ist es möglich, bei der Synthese gegenüber NCO inerte Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester, insbesondere cyclische Carbonate, Amide oder Lactame zu verwenden.

20 Falls es für die Herstellung der vorstehend definierten wasseremulgierbaren Isocyanate erforderlich ist, die Emulgatoren (E) zusätzlich mit Polyisocyanat (B) abzumischen, weil erstere keine oder in zu geringem Umfang NCO-Gruppen tragen oder unumgesetztes

25 Polyisocyanat (a) enthalten, so kann diese Abmischung zu einem beliebigen Zeitpunkt nach der Herstellung der Emulgatoren (E) erfolgen.

Die Wasseremulgierbaren Polyisocyanate eignen sich als Zusatzmittel, d.h. als Vernetzungsmittel, für wäßrige Polymerdispersionen, insbesondere für Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren. Sie eignen sich besonders als Zusatzmittel für Klebstoffe, Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel auf Basis wäßriger Dispersionen insbesondere

35 von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren.

Sie können auch alleine, z.B. zur Ausrüstung von Textilien verwendet werden (s. z.B. DE-A-44 15 451).

40 Die Vermischung der Wasseremulgierbaren Polyisocyanate und wässrigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren sollte nicht früher als 48 h vor der Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit dieser Mischung vorgenommen werden.

45

Die erhaltenen Imprägnierungs-, Beschichtungsmittel und Klebstoffe weisen eine nur unwesentlich erhöhte Hydrophilie auf.

Beispiele

5

Polyisocyanat PI I:

Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von HDI hergestelltes, Isocyanuratgruppen aufweisendes Polyisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 22,0% und einer Viskosität bei 23°C von 10 2800 mPas.

Vergleichsbeispiel (nach EP 206 059)

90 Teile PI I werden mit 10 Teilen eines auf Methanol gestarteten 15 Polyethylenoxidalkohols des Molgewichts 1100 g/mol bei 100°C während 150 min gerührt.

Man erhält ein klares, gelbliches Harz mit einem Gehalt an EO-Einheiten von 10 Gew.% und einem NCO-Gehalt von 19.1 Gew.-%.

20

Beispiel 1

200 g eines sauren Phosphorsäureesters, der durch Reaktion eines alkoxylierten Fettalkohols der Zusammensetzung $R-(EO_{12}PO_6)-OH$ mit 25 $R = CH_3-(CH_2)_{13-15}$ ($EO = -CH_2-CH_2-O-$; $PO = -CH_2-CH(CH_3)-O-$) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten wurde und der ein Säureäquivalentgewicht von ca. 386 g/mol aufweist, wurden mit 25,0 g Triethylamin (TEA) versetzt.

30 100 g dieser Mischung wurden mit 666 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,5 Gew.% (4,40 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C 35 von 6300 mPas.

Beispiel 2

20 g eines Gemisches von Mono- und Dibutylphosphat (40 mol% Mono) 40 wurden mit 8 g TEA gemischt.

20 g der Mischung wurden mit 200 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 19,0 Gew.% (4,52 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C 45 von 9000 mPas.

Beispiel 3

20 g eines Gemisches von Mono- und Di-(2-ethylhexyl)phosphat (45 mol% Mono) wurden mit 6,5 g TEA gemischt.

- 5 20 g der Mischung wurden mit 200 g PI I gemischt und bei 50°C 30 min lang gerührt.

Man erhielt ein gelbliches Harz mit einem NCO-Gehalt von 18,3 Gew-% (4,36 mol NCO/kg) und einer Viskosität bei 23°C von 6700 mPas.

10

Prüfung:

Draht-Tropfen-Versuche zum Ermitteln der Lösegeschwindigkeit von wasseremulgierbaren Isocyanaten Versuchsbeschreibung:

- 15 Ein Kupfer-Draht mit dem Durchmesser von ca. 120 µm wird am Ende zu einem Haken von etwa gleichem Innendurchmesser gebogen. Der Haken wird mit Isocyanat benetzt und unmittelbar danach in ein mit entionisiertem Wasser gefülltes Glasrohr gehängt (Durchmesser min. 2 cm, Länge min. 25 cm). Die Zeit vom Eintauchen bis zum
- 20 kompletten Emulgieren des Isocyanates wird gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

25	Messung	Vergleich	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		(sec)	(sec)	(sec)	(sec)
30	1	600	330	140	115
	2	510	340	150	110
	3	590	320	165	120
	4	570	240	150	100
	5	500	280	145	110
	Mittelwert	550	302	150	111

35

40

45

Patentansprüche

1. Emulgatoren (E) aus
5
a) aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und
b) sauren Estern der Phosphorsäure.
- 10 2. Emulgatoren (E) nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Polyisocyanat (a) um Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat oder davon abgeleitete Polyisocyanate handelt.
- 15 3. Emulgatoren (E) nach Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei dem sauren Ester der Phosphorsäure (b) um eine Verbindung der Formel (I)
- $$(HO)_x(RO)_{3-x}P=O \quad (I)$$
- 20 mit $x = 1$ oder 2 und
- R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl,
- 25 wobei die Gruppen R auch durch die Heteroatome O, N oder S unterbrochen und im Falle von $x = 1$ gleich oder verschieden sein können, handelt.
4. Wasseremulgierbare Isocyanate, bei denen es sich um Emulgatoren (E), oder Mischungen aus Emulgator (E) und Polyisocyanaten (a) oder (B) handelt, die einen Gehalt an Gruppen, abgeleitet von sauren Estern der Phosphorsäure, von 0,02 bis 3 mol pro kg Emulgatoren (E), oder, falls die Emulgatoren (E) als Mischungen mit Polyisocyanaten (a) oder (B) vorliegen, 35 pro kg dieser Mischungen, enthalten.
5. Wasseremulgierbare Isocyanate gemäß Anspruch 4, enthaltend 1 bis 6 mol NCO-Gruppen pro kg.
- 40 6. Mischungen aus
- Wasseremulgierbaren Polyisocyanaten gemäß Anspruch 4 oder 5 und
 - wässrigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren.
- 45

10

7. Verfahren zur Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit einer Mischung gemäß Anspruch 6, wobei man die Vermischung der wasseremulgierbaren Polyisocyanaten und wässerigen Dispersionen von Polyurethanen oder radikalisch polymerisierten Polymeren nicht früher als 48 h vor der Beschichtung, Verklebung oder Imprägnierung von Gegenständen mit dieser Mischung vornimmt.
- 5
8. Gegenstände, welche nach dem Verfahren nach Anspruch 7 hergestellt sind.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/38 C08G18/70 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 97 31960 A (RHONE POULENC CHIMIE ; NABAVI MINOU (FR); JEANNETTE THIERRY (FR); L) 4 September 1997 see page 2, line 3 - page 19, line 26 see page 22, line 3 - line 10 see examples 1-4, 11	1-3, 5-7
A	DE 31 08 538 A (BAYER AG) 21 October 1982 see page 8, line 1 - page 21, line 4 see examples 1, 9 see claim 1	1, 3
A	WO 96 01293 A (DOW CHEMICAL CO ; NELSON GILBERT LIDDELL (US); MARTONE DANIEL P (US) 18 January 1996 see page 2, line 15 - page 18, line 19 see claims 1, 2 see example 7	1, 3
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 1998

Date of mailing of the international search report

05/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No
PCT/EP 98/03228

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 417 490 A (BYK CHEMIE GMBH) 20 March 1991 see page 3, line 1 - page 6, line 33 see examples 5,30-33 see claims 1,24 -----	1,2
A	EP 0 206 059 A (BAYER AG) 30 December 1986 cited in the application see page 3, line 33 - page 9, line 17 see example 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Patent Application No

PCT/EP 98/03228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9731960	A	04-09-1997	FR	2745577 A	05-09-1997
			AU	1930397 A	16-09-1997
			EP	0815153 A	07-01-1998
DE 3108538	A	21-10-1982	NONE		
WO 9601293	A	18-01-1996	AU	679645 B	03-07-1997
			AU	2915595 A	25-01-1996
			BR	9506013 A	19-08-1997
			CN	1131958 A	25-09-1996
			EP	0719303 A	03-07-1996
			FI	960997 A	04-03-1996
			JP	9502763 T	18-03-1997
			NO	960868 A	03-05-1996
EP 0417490	A	20-03-1991	DE	3930687 A	11-04-1991
			AT	138070 T	15-06-1996
			CA	2022957 A	15-03-1991
			DE	59010323 D	20-06-1996
			DK	417490 T	03-06-1996
			ES	2090065 T	16-10-1996
			JP	2633075 B	23-07-1997
			JP	3112992 A	14-05-1991
			US	5130463 A	14-07-1992
			US	5151218 A	29-09-1992
EP 0206059	A	30-12-1986	DE	3521618 A	18-12-1986
			CA	1248652 A	10-01-1989
			DE	3684181 A	16-04-1992
			JP	7030160 B	05-04-1995
			JP	61291613 A	22-12-1986
			JP	9137146 A	27-05-1997
			JP	2762345 B	04-06-1998
			JP	7233237 A	05-09-1995
			US	4663377 A	05-05-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. lationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/03228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/38 C08G18/70 C08G18/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 97 31960 A (RHONE POULENC CHIMIE ; NABAVI MINOU (FR); JEANNETTE THIERRY (FR); L) 4. September 1997 siehe Seite 2, Zeile 3 - Seite 19, Zeile 26 siehe Seite 22, Zeile 3 - Zeile 10 siehe Beispiele 1-4, 11	1-3, 5-7
A	DE 31 08 538 A (BAYER AG) 21. Oktober 1982 siehe Seite 8, Zeile 1 - Seite 21, Zeile 4 siehe Beispiele 1, 9 siehe Anspruch 1 --- -/-	1, 3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int: Jionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03228

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 01293 A (DOW CHEMICAL CO ;NELSON GILBERT LIDDELL (US); MARTONE DANIEL P (US) 18. Januar 1996 siehe Seite 2, Zeile 15 - Seite 18, Zeile 19 siehe Ansprüche 1,2 siehe Beispiel 7	1,3
A	EP 0 417 490 A (BYK CHEMIE GMBH) 20. März 1991 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 33 siehe Beispiele 5,30-33 siehe Ansprüche 1,24	1,2
A	EP 0 206 059 A (BAYER AG) 30. Dezember 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 33 - Seite 9, Zeile 17 siehe Beispiel 1	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. .Jonales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9731960 A	04-09-1997	FR 2745577 A AU 1930397 A EP 0815153 A	05-09-1997 16-09-1997 07-01-1998
DE 3108538 A	21-10-1982	KEINE	
WO 9601293 A	18-01-1996	AU 679645 B AU 2915595 A BR 9506013 A CN 1131958 A EP 0719303 A FI 960997 A JP 9502763 T NO 960868 A	03-07-1997 25-01-1996 19-08-1997 25-09-1996 03-07-1996 04-03-1996 18-03-1997 03-05-1996
EP 0417490 A	20-03-1991	DE 3930687 A AT 138070 T CA 2022957 A DE 59010323 D DK 417490 T ES 2090065 T JP 2633075 B JP 3112992 A US 5130463 A US 5151218 A	11-04-1991 15-06-1996 15-03-1991 20-06-1996 03-06-1996 16-10-1996 23-07-1997 14-05-1991 14-07-1992 29-09-1992
EP 0206059 A	30-12-1986	DE 3521618 A CA 1248652 A DE 3684181 A JP 7030160 B JP 61291613 A JP 9137146 A JP 2762345 B JP 7233237 A US 4663377 A	18-12-1986 10-01-1989 16-04-1992 05-04-1995 22-12-1986 27-05-1997 04-06-1998 05-09-1995 05-05-1987